

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-214338

(43)Date of publication of application : 13.12.1983

(51)Int.Cl.

B01J 20/02  
// C02F 1/28

(21)Application number : 57-094792

(71)Applicant : KYOWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1982

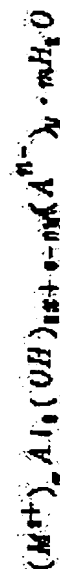
(72)Inventor : MANABE TADASHI  
MIYATA SHIGEO

## (54) COMPOSITE ADSORBENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To exhibit effective and excellent adsorbing power to almost all of substances to be adsorbed, by letting the adsorbent contain active carbon and a hydrotalcite represented by a specified formula or its baked matter as effective components.

CONSTITUTION: The adsorbent contains about 5W95wt% a hydrotalcite compound represented by the formula (wherein  $M^{2+}$  is Mg and/or Zn,  $A^{n-}$  is an  $n$ -valent anion, and  $x$ ,  $y$  and  $m$  are each number satisfying the conditions of  $x \geq 1$ ,  $0 < y < 2$  and  $m > 0$ ) or its baked matter treated up to about  $800^\circ \text{C}$  and about 95W5wt% active carbon as effective components. This composite adsorbent is applicable for adsorbing various kinds of substances to be adsorbed, e.g. adsorbing  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{AsO}_4^{3-}$  from a waste plating liquid, fluoric ion from waste water, various dyestuffs from waste dyeing water, lignin from a pulp mill waste liquor, uranium from sea water, oils from oil-contg. waste water, phosphoric acid, protein from waste fermented water or caffeine, refining a liquid sugar or secondarily treating waste water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—214338

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 20/02  
// C 02 F 1/28

識別記号

庁内整理番号  
7203—4 G  
6685—4 D

④ 公開 昭和58年(1983)12月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 複合吸着剤

⑦ 発明者 宮田茂男

高松市屋島西町251の1

② 特 願 昭57—94792

⑦ 出 願 人 協和化学工業株式会社

② 出 願 昭57(1982)6月4日

東京都中央区日本橋茅場町貳丁目貳拾番地

⑦ 発 明 者 真鍋忠

香川県大川郡長尾町東815の5

⑦ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

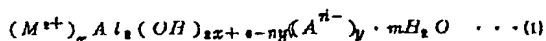
明 細 書

1 発明の名称

複合吸着剤

2 特許請求の範囲

1. 下記式 (I)



但し式中、 $M^{+}$ は $M$ および/または $Z$ を  
示し、

$A^{n-}$ は $n$ 価のアニオンを示し、そして

$x$ 、 $y$ 及び $m$ は、夫々、下記条件を満足する  
数である、

$$x \geq 1$$

$$0 < y < 2$$

$$m > 0$$

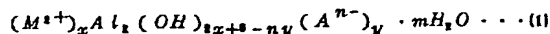
で表わされるハイドロタルサイト類化合物又はそ  
の約800℃までの焼成物の約5～約95重量%  
と活性炭の約95～約5重量%とを有効成分とし

て含有することを特徴とする複合吸着剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は複合吸着剤に関し、とくに広汎な被吸  
着物質に対して優れた吸着能を示し且つ構成成分  
単独が示す吸着能からは予想外な相乗的吸着能を  
発揮する複合吸着剤に関する。

更に詳しくは、本発明は下記式 (II)



但し式中、 $M^{+}$ は $M$ および/または $Z$ を  
示し、

$A^{n-}$ は $n$ 価のアニオンを示し、そして

$x$ 、 $y$ 及び $m$ は、夫々、下記条件を満足する  
数である、

$$x \geq 1$$

$$0 < y < 2$$

$$m > 0$$

で表わされるハイドロタルサイト類化合物又はそ

の約800℃までの焼成物の約5～約95重量%と活性炭の約95～約5重量%とを有効成分として含有することを特徴とする複合吸着剤に関する。

従来、活性炭は最も多目的に利用できる吸着剤として広く使用されている。しかしながら、活性炭の吸着能は例えばカルボン酸類やスルホン酸類などの有機酸類の吸着、メチレンブルーやアマランスなどの酸性染料含有排水の脱色、アルカリの吸着などには不十分である。一方、ハイドロタルサイト類化合物や酸化マグネシウムなどはフェノール類やアミン類等の吸着には有効な吸着能を示さない。

したがって、一種の吸着剤の使用で各種の被吸着物質のすべてを吸着除去することが實際上不可能であるために、異種の吸着剤を用いて複数回の吸着除去操作を繰り返す煩雑且つ不利益な操作が要求されてきた。

ない被吸着物質たとえばホルムアルデヒド、フェノール、トリエタノールアミンなどに対して、活性炭成分単独が示す吸着能からは全く予想外の増大した吸着能変化を生ずることを発見した。

斯くて、本発明複合吸着剤の利用によつて、従来、複数回の吸着除去操作の繰り返しの要求された被吸着物質類の吸着除去や吸着回収などの操作を一回の操作で完了することが可能となることがわかった。

従つて、本発明の目的は新しいタイプの複合吸着剤を提供するにある。

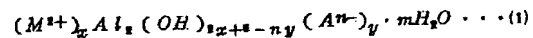
本発明の上記目的及び更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明複合吸着剤に於て、活性炭と共存せしめられるハイドロタルサイト類化合物は下記式(1)で表わすことができる。

本発明者等は、このような煩雑且つ不利益な操作から解放される吸着剤を提供すべく研究を行つてきた。

その結果、活性炭と前記式(1)で表わされるハイドロタルサイト類もしくはその焼成物とを有効成分として含有する複合吸着剤が、広汎な殆んどあらゆる被吸着物質に対して有効且つ優れた吸着能を示すこと、及び該複合吸着剤が示す吸着能は各構成成分単独が示す吸着能からは全く予想外の相乗的吸着効果であることを発見した。

更に、本発明者等は、おそらく該複合吸着剤に於ては、両構成成分の単なる混合状態とは異なる相互作用変化、たとえば活性炭の表面構造に何等かの変化を生ずる相互作用変化が起るものと推測しているが、後記実施例及び比較例の実験結果に示されるように、該複合吸着剤は、ハイドロタルサイト類化合物成分単独が実質的な吸着能を示さ



但し式中、 $M^{2+}$ は $Mg$ および/または $Zn$ を示し、

$A^{n-}$ は $n$ 価のアニオンを示し、そして

$x$ 、 $y$ 及び $m$ は、夫々、下記条件を満足する数である、

$$x \geq 1$$

$$0 < y < 2$$

$$m > 0$$

上記式(1)に於て、 $A^{n-}$ で表わされる $n$ 価のアニオンの好ましい例としては、たとえば $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $COO^-$ 、 $F^-(CN)_3^{2-}$ 、 $F^-(CN)_4^{3-}$ 、 $COO^-$

などの1～4価のアニオンを例示することができる。また、 $x$ の好ましい数としては、 $2 < x < 8$ よりも好ましくは $3 < x < 6$ の数を挙げることができる。さらに、 $m$ としては $10 > m > 0$ の数を

例示することができる。

本発明複合吸着剤に於て、上記式(1)ハイドロタルサイト類化合物はその焼成物の形で利用することができる。焼成は約800℃までの温度で行うのが好ましく、高温にすぎると複合吸着活性が低下する傾向があるので約800℃までの焼成物の形で利用される。焼成温度の下限にはとくべつな制約はないが、焼成物の形で用いる場合には約400℃以上の温度で焼成することが好ましい。また、式(1)ハイドロタルサイト類化合物はBET法比表面積の比較的高いものをえらぶのが好ましく、例えば約50～約200  $\text{m}^2/\text{g}$  のBET法比表面積を例示できる。さらに、粒子サイズの比較的小さいものをえらぶのが好ましく、平均二次粒子サイズ約0.1～約10  $\mu$  より好ましくは約0.1～約5  $\mu$  の粒子サイズをえらぶのが造粒物の形の複合吸着剤を得る場合の機械的強度が強いので好

できる。この様な造粒物に成形することによつて均密な複合吸着剤とすることができる。

本発明複合吸着剤に利用する式(1)ハイドロタルサイト類は市場で入手してもよいし、それ自体公知の方法で製造して用いてもよい。例えば、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛などの如き水溶性Mgおよび/又はZn化合物の水溶液と、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等の如き水溶性Al化合物の水溶液とを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、シユウ酸ナトリウムなどの如きアルカリ類の水溶液とともに反応させることにより製造することができる。この際、亜鉛塩の水溶液を用いる場合にはpH約6以上のpH条件下で反応を行うのがよく、またマグネシウム塩の水溶液を用いる場合にはpH約8以上のpH条件下で反応を行うのがよい。

都合である。

本発明複合吸着剤に於て利用する他方の構成成分である活性炭には特別な制約はなく適宜に選択利用することができる。

本発明複合吸着剤の剤形は適宜に選択でき、粉、粒その他任意の形状の造粒物であることができる。作業性たとえば通液速度、吸着操作の連続化などの見地から造粒物の形で利用するのが好ましい。造粒物は両構成成分を必要に応じ結合剤の存在下に混合し所望形状に造粒することにより容易に形成することができる。たとえば、両構成成分の微粉末を、水、ポリビニルアルコールその他適宜な結合剤とともに混合し、それ自体公知の任意の手段で混練、造粒して形成することができる。造粒に際しては、例えば約1～約50  $\text{mm}$  径の円筒状、球状、円柱状、多角柱状などの所望の形状に成形し、乾燥したり、さらに、焼成したりすることが

本発明の複合吸着剤に於て式(1)ハイドロタルサイト類化合物又はその約800℃までの焼成物と活性炭との割合は適宜に選択できるが、好ましくは前者の約5～約95重量%と後者の約95～約5重量%より好ましくは、前者の約30～約70重量%と後者の約70～約30重量%から成るようにより選択される。これらの使用割合は被吸着物質の種類によつても適宜に変更される。どちらか一方の成分が過少にすぎると相乗効果の達成が困難となるので上記範囲割合で用いるのがよい。

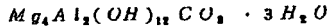
本発明の複合吸着剤は広汎な被吸着物質の吸着に利用でき、例えば、メッキ排水中の $\text{CN}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、フッ素イオン含有排水、染料排水中の各種染料、パルプ排水中のリグニン、海水中のウラン、含油排水中の油、リン酸、ハッコウ排水中のタンパク質、カフェイン等の吸着、糖液の精製、排水の2次処理、空気中の $\text{NO}_x$ 、

$SO_4$  の除去、アンモニアの除去等を例示できる。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

BET 比表面積  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  の下記式



で表わされるハイドロタルサイト類の微粉末 4 kg と市販の活性炭粉末 3 kg とを、混練機に入れ、充分混合した後、混練しながら水 4.5 kg を徐々に注加し、約 30 分間混練した。この混練物を押出機により、直径 15 mm の円筒状のペレットに成形した。このペレットを、約 600℃ で 1 時間焼成して、複合吸着剤を得た。この吸着剤を用いて、アマランスと、トリエタノールアミン、フェノール、酢酸の吸着を行なわしめた。その結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 2

BET 比表面積  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  のハイドロタルサイ

ト類

$Mg_6Al_2(OH)_{18}CO_3 \cdot 4H_2O$  の粉末 5 kg と、活性炭の粉末 5 kg を、実施例 1 の要領で水の代りにポリビニールアルコールを用いて、造粒した。その後、約 120℃ で 10 時間乾燥した。この吸着剤を用いて、第 1 表に示す吸着剤としての活性テストを行つた。

#### 実施例 3

BET 比表面積  $72 \text{ m}^2/\text{g}$  のハイドロタルサイト類、 $Zn_6Al_2(OH)_{18}CO_3 \cdot 4.5H_2O$  の粉末 5 kg と活性炭の粉末 6 kg を、実施例 1 の要領で造粒した。その後、この造粒物を 400℃ で 1 時間焼成して、複合吸着剤を得た。この吸着剤を用いて、第 1 表に示す、吸着活性テストを行つた。その結果を第 1 表に示す。

尚、表には比較のため、実施例 1 で用いたハイドロタルサイト類及び活性炭のそれぞれについて、単独で吸着剤としての活性テストを行つた結果（

比較例 1 及び 2）が一緒に示してある。各吸着剤成分の使用量は実施例 1 の複合吸着剤の使用量と同一である。

#### 吸着剤の活性試験法

##### 1) 酢酸の吸着

濃度 100 ppm の酢酸水溶液 100 ml に、吸着剤を 100 mg 加え、25℃ で 1 時間振とうした後、ろ過し、ろ液中の酢酸濃度を 0.01 N-KOH 水溶液で滴定して求めた。

##### 2) 染料アマランスの吸着

濃度 235 ppm のアマランス水溶液 100 ml に、吸着剤 500 mg を加え、25℃ で 1 時間振とうした後、ろ別し、ろ液中のアマランス濃度を、吸光度計により分析した。

##### 3) ステアリン酸の吸着

ステアリン酸濃度  $A.V = 0.457$  の DOP 溶液 50 g に、吸着剤 100 mg を加え、105℃ で

1 時間攪拌した。続いて、直ちに水冷し、遠心分離した後上澄液を採り、KOH のメタノール水溶液で中和滴定した。

##### 4) ホルムアルデヒドの吸着

濃度 1000 ppm のホルムアルデヒド水溶液に吸着剤を 2 g 加え、25℃ で 1 時間振とうした。その後、ろ別し、ろ液を採り、KOH 水溶液を加えてアルカリ性にした後、ヨウ素を加え、過剰のヨウ素を酸性下に、 $Na_2S_2O_3$  水溶液で逆滴定した。

##### 5) フェノールの吸着

500 ppm の濃度のフェノール水溶液 100 ml に、吸着剤 1 g を加え、25℃ で 1 時間振とうした。その後、ろ別し、ろ液を採り、これに、臭素酸カリウムと臭化カリウムの混合水溶液と塩酸を加え、充分混合した後、ヨウ化カリウムを加え、その後、遊離のヨウ素を  $Na_2S_2O_3$  水溶液で滴定

した。

6) トリエタノールアミンの吸着

500 ppmの濃度のトリエタノールアミン水溶液100 mlに吸着剤を2 g加え、25℃で1時間振とうした。その後、分別し、得られた母液について、チツ素を定量した。

第1表 吸着活性試験

被吸着物質	吸着能力 (mg/g) <sup>3)</sup>				
	実施例1	ハイドラタルサイト類 <sup>1)</sup> 比較例1	活性炭 <sup>2)</sup> 比較例2	実施例2	実施例3
酢酸	490	280	35	305	410
アマランス (敏性染料)	568	145	82	142	492
ステアリン酸	335	152	38	153	304
ホルムアルデヒド	46	0.3	14	55	41
フェノール	26	0.5	21	25	25
トリエタノールアミン	61	0	45	48	58

1) 実施例1で用いたと同じもの。

2) 実施例1で用いたと同じもの。

3) 吸着剤1 g当りの吸着された被吸着物質の重量。

